

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-58496

(P2000-58496A)

(43)公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 8	H 0 1 L 21/304	6 4 8 G 3 B 2 0 1
	6 4 2		6 4 2 E
B 0 8 B 3/08		B 0 8 B 3/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-226058

(22)出願日 平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 大迫 孝志

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74)代理人 100089635

弁理士 清水 守 (外1名)

Fターム(参考) 3B201 AA02 AB02 BB03 BB82 BB85

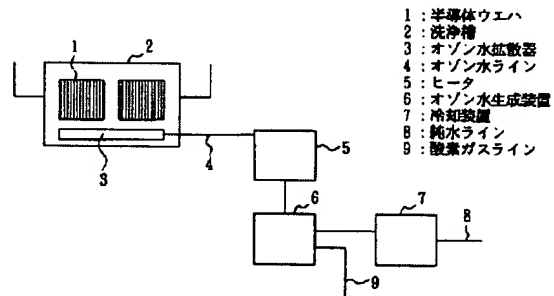
BB88 BB93 BB96 BB98 CB12

(54)【発明の名称】 半導体ウエハのオゾン水洗浄システム

(57)【要約】

【課題】 半導体ウエハからのレジストの除去時間が短縮され、効率的な洗浄を行なうことができる半導体ウエハのオゾン水洗浄システムを提供する。

【解決手段】 半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、洗浄槽2とオゾン水生成装置6の間のオゾン水供給ライン4上にオゾン水を昇温するためのヒータ5を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、洗浄槽とオゾン水生成装置の間のオゾン水供給ライン上にオゾン水を昇温するためのヒータを設けるようにしたことを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項2】 半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、オゾン水生成時にオゾン水に含有できなかったオゾンガスを取り出し、そのガスを昇温するためのヒータを設け、昇温されたオゾンガスを洗浄槽に導入するようにしたことを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項3】 請求項2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽の下部に超音波発生装置を設けることを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項4】 請求項2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、不活性ガスを昇温するためのヒータを設け、その昇温された不活性ガスを洗浄槽に導入することを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項5】 請求項2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽内の下部に257nm紫外線を発生させるUVランプを設けることを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項6】 請求項2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽内に薬品拡散器を設け、薬品を供給することを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項7】 請求項6記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記薬品は酸性の液又はアルカリ性の液であることを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項8】 請求項2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、前記オゾン水供給ラインとして白金パイプを設けることを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

【請求項9】 請求項1又は2記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置の前に冷却装置を設けることを特徴とする半導体ウエハのオゾン水洗浄システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の製造方法の一部である半導体ウエハのオゾン水洗浄システムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、このような分野の技術としては、例えば、

(1) 特表平9-501017号公報

(2) 特表平9-503099号公報

(3) 「ADVANCED ORGANIC REMOVAL PROCESS; GREEN MANUFACTURING CONFERENCE, Legacy Systems, Inc」が挙げられる。

【0003】すなわち、従来の装置としては、例えば、図8に示すように、洗浄槽1、その内部に拡散器付きガス発生装置2、オゾン発生器3、冷却器4、循環ポンプ5、オゾンプレミックス室6より構成される。この装置の動作について説明する。まず、純水を循環ポンプ5を使って循環する。循環される純水は冷却器4によって、3～7℃程度まで冷却される。その冷却された純水中に拡散器付きガス発生装置2及びオゾンプレミックス室6でオゾン発生器3から発生しているオゾン进行を溶け込ませる。冷却された純水には高濃度のオゾンが溶け込むため、常温で溶解させるよりも純水中のオゾン濃度は10倍程度となる。この高濃度のオゾン水により、ウエハ7のレジストの除去が可能となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の装置で生成されるオゾン(O<sub>3</sub>)水のレジスト除去レートは、図9に示すように、600Å/minと非常に遅い。600Å/minのエッチングレートでは、例えば、10000Åのレジストを除去するのに17分程度必要となる。また、このジャストエッチングでは多くの微粒子が表面上に残っており、十分な除去を得るためには1.5倍程度の25分の処理が必要となる。

【0005】上述した例は、レジストのコートのみを行ったウエハの場合であり、レジストのパターニングまで行ったウエハの場合には、さらにその3倍程度の処理時間が必要となる。現状のレジスト除去では、SPM(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合液)を使用しているが、その場合と比較して5倍以上の処理時間が必要となる。本発明は、上記状況に鑑みて、半導体ウエハからのレジストの除去時間が短縮され、効率的な洗浄を行なうことができる半導体ウエハのオゾン水洗浄システムを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、

洗浄槽とオゾン水生成装置間のオゾン水供給ライン上にオゾン水を昇温するためのヒータを設けるようにしたものである。

【0007】〔2〕半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、オゾン水生成時にオゾン水に含有できなかったオゾンガスを取り出し、そのガスを昇温するためのヒータを設け、昇温されたオゾンガスを洗浄槽に導入するようにしたものである。

〔3〕上記〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽の下部に超音波発生装置を設けるようにしたものである。

【0008】〔4〕上記〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、不活性ガスを昇温するためのヒータを設け、その昇温された不活性ガスを洗浄槽に導入するようにしたものである。

〔5〕上記〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽内の下部に257nm紫外線を発生させるUVランプを設けるようにしたものである。

【0009】〔6〕上記〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、生成されたオゾン水を溜めるための前記洗浄槽内に薬品拡散器を設け、薬品を供給するようにしたものである。

〔7〕上記〔6〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記薬品は酸性の液又はアルカリ性の液である。

【0010】〔8〕上記〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置からオゾン水供給ラインを介して洗浄槽へ接続するとともに、前記オゾン水供給ラインとして白金パイプを設けるようにしたものである。

〔9〕上記〔1〕又は〔2〕記載の半導体ウエハのオゾン水洗浄システムにおいて、前記オゾン水生成装置の前に冷却装置を設けるようにしたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。図1は本発明の第1実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub>水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub>水生成装置6には、冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、また、O<sub>3</sub>ガスを生成するためのO<sub>2</sub>ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub>

水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、途中ヒータ5が接続されている。オゾン水ライン4の出口にはオゾン水拡散器3が設けられ、このオゾン水拡散器3は洗浄槽2の底部に設けられている。

【0012】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub>水生成装置6に導入されO<sub>3</sub>ガスと混合されることにより、O<sub>3</sub>水が生成される。生成されたO<sub>3</sub>水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub>水はヒータ5を通して20℃から70℃程度まで昇温される。昇温されたO<sub>3</sub>水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。

【0013】このように第1実施例によれば、供給されたO<sub>3</sub>水は温度が高いため、過飽和状態となっており、洗浄槽2に導入された時に常圧となるので急激な分解が起こる。このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub>が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、O<sub>3</sub>水を直接昇温するため構造がシンプルである。

【0014】図2は本発明の第2実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub>水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub>水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、また、O<sub>3</sub>ガスを生成するためのO<sub>2</sub>ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub>水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、オゾン水拡散器3は洗浄槽2の中底部に設けられている。

【0015】また、O<sub>3</sub>水生成装置6には、O<sub>3</sub>水生成装置6で純水中に溶け込まなかったO<sub>3</sub>ガスを取り出すためのO<sub>3</sub>ガスライン11が設けられており、そのガスライン11にはO<sub>3</sub>ガスヒータ10が設けられている。O<sub>3</sub>ガスライン11はO<sub>3</sub>ガスヒータ10を出た後、オゾンガス拡散器12につながられ、そのオゾンガス拡散器12は、洗浄槽の底部に設けられている。

【0016】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub>水生成装置6に導入されO<sub>3</sub>ガスと混合されることによりO<sub>3</sub>水が生成される。生成されたO<sub>3</sub>水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub>水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。

【0017】ここで、O<sub>3</sub>ガスと純水を混合する時に発生したO<sub>3</sub>ガスは全て純水に溶け込むわけではない。その溶け込まなかったO<sub>3</sub>ガスはO<sub>3</sub>水生成装置6からO<sub>3</sub>ガスライン11を通して発生する。発生したO<sub>3</sub>ガスはO<sub>3</sub>ガスヒータ10により20℃から80℃程度まで昇温される。昇温されたO<sub>3</sub>ガスはオゾンガス拡散器12を通して洗浄槽2に供給される。

【0018】このように第2実施例によれば、洗浄槽2には、低温のO<sub>3</sub>水が入っているが、そこに高温に温められたO<sub>3</sub>ガスが導入されるためにO<sub>3</sub>水の温度は上昇する。この時、O<sub>3</sub>水の急激な分解が起こる。そして、このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub>が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、O<sub>3</sub>ガスを導入するため、洗浄槽内のO<sub>3</sub>濃度を高濃度に保つことが可能となる。

【0019】図3は本発明の第3実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub>水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub>水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、また、O<sub>3</sub>ガスを生成するためのO<sub>2</sub>ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub>水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、オゾン水拡散器3は洗浄槽2の中底部に設けられている。洗浄槽2の底部には伝搬水の溜まった間接槽14を通し超音波を発振させる超音波発振装置13が設けられている。

【0020】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub>水生成装置6に導入されO<sub>3</sub>ガスと混合されることによりO<sub>3</sub>水が生成される。生成されたO<sub>3</sub>水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub>水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。この時、洗浄槽2の底部の超音波発振装置13から超音波が発振され洗浄槽2中のO<sub>3</sub>水に超音波を照射する。

【0021】このように第3実施例によれば、洗浄槽2には、低温のO<sub>3</sub>水が入っているが、そのO<sub>3</sub>水に超音波が照射されているために、O<sub>3</sub>分子が激しく震動しO<sub>3</sub>水の急激な分解が起こる。そして、このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub>が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、超音波を用いるため、レジストの除去のみならず微粒子の除去も同時に可能となる。

【0022】図4は本発明の第4実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub>水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub>水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、O<sub>3</sub>ガスを生成するためのO<sub>2</sub>ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub>水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、オゾン水拡散器3は洗浄槽2の中底部に設けられている。洗浄槽2の底部にはガス拡散器17が設置されており、ガス拡散器17にはガスヒータ10を通してN<sub>2</sub>ガスライン1

5が接続されている。

【0023】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub>水生成装置6に導入されO<sub>3</sub>ガスと混合されることによりO<sub>3</sub>水が生成される。生成されたO<sub>3</sub>水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub>水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。この時、洗浄槽2の底部のガス拡散器17から温度を30℃から90℃に上げられたN<sub>2</sub>ガスが導入される。

【0024】このように第4実施例によれば、洗浄槽2には、低温のO<sub>3</sub>水が入っているが、そのO<sub>3</sub>水はガス拡散器17により導入された高温のN<sub>2</sub>ガスにより温度が上昇する。この時、O<sub>3</sub>水の温度が上昇することによりO<sub>3</sub>水の急激な分解が起こる。そして、このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub>が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され、現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、N<sub>2</sub>ガスが洗浄槽2の底部より供給されるため、バブリングの効果が得られ、レジストの剥離が促進され、なお、かつ、O<sub>3</sub>水の攪拌効果が得られる。

【0025】図5は本発明の第5実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub>水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub>水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、O<sub>3</sub>ガスを生成するためのO<sub>2</sub>ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub>水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、オゾン水拡散器3は洗浄槽2の中底部に設けられている。洗浄槽2の底部にはUVランプ18が設置されている。UVランプ18には254nm光を照射できるような低圧水銀ランプを用いる。

【0026】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub>水生成装置6に導入されO<sub>3</sub>ガスと混合されることによりO<sub>3</sub>水が生成される。生成されたO<sub>3</sub>水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub>水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。この時、洗浄槽底部のUVランプ18より254nm光が照射される。

【0027】このように第5実施例によれば、洗浄槽2には、低温のO<sub>3</sub>水が入っているが、それにUVランプ18より254nm光が照射されると、O<sub>3</sub> → O<sub>2</sub> + O<sup>\*</sup>の反応が促進される。このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストと、O<sup>\*</sup>が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。

【0028】図6は本発明の第6実施例を示すO<sub>3</sub>水洗

浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub> 水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、O<sub>3</sub> ガスを生成するためのO<sub>2</sub> ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub> 水生成装置6にはオゾン水ライン4が接続され、オゾン水ライン4には、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、このオゾン水拡散器3は洗浄槽2の中底部に設けられている。洗浄槽2の底部には薬品拡散器19が設置されており、薬品拡散器19には薬品供給ライン20が接続されている。

【0029】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は冷却装置7により3℃から7℃まで冷却される。冷却された純水はO<sub>3</sub> 水生成装置6に導入されO<sub>3</sub> ガスと混合されることによりO<sub>3</sub> 水が生成される。生成されたO<sub>3</sub> 水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub> 水はオゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。この時、洗浄槽2の底部の薬品拡散器19から酸性の薬品20A、例えばH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やHClが導入される。

【0030】このように第6実施例によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、そのO<sub>3</sub> 水に酸性の薬品20Aを導入すると、酸性の薬品20Aを触媒としてO<sub>3</sub> の分解が急激に起こる。このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され、現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、酸性の薬品20Aが供給されるため槽内が酸性となり、その場合、半導体ウエハ1上の微量金属が除去される。

【0031】また、この実施例において、酸性の薬品20Aに代えて、アルカリ性の薬品20B、例えば、NH<sub>4</sub>OHを導入するようにしてもよい。更に、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、そのO<sub>3</sub> 水にアルカリ性の薬品20Bを導入するとアルカリ性の薬品20Bを触媒としてO<sub>3</sub> の分解が急激に起こる。このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、アルカリ性の薬品20Bが供給されるため槽内がアルカリ性となり、その場合、半導体ウエハ上の微量パーティクルが除去される。

【0032】図7は本発明の第7実施例を示す半導体ウエハのO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。この図に示すように、O<sub>3</sub> 水生成装置6には冷却装置7を通して純水ライン8が接続され、O<sub>3</sub> ガスを生成するためのO<sub>2</sub> ガスライン9が接続されている。そのO<sub>3</sub> 水生成装置6にはオゾン水ラインとしての白金パイプ21が接続され、その出口にオゾン水拡散器3が設けられ、そのオゾン水拡散器3は洗浄槽2の底部に設けられている。

【0033】そこで、まず、純水ライン8から導入される純水は、冷却装置7により3℃から7℃まで冷却され

る。冷却された純水はO<sub>3</sub> 水生成装置6に導入されO<sub>3</sub> ガスと混合されることによりO<sub>3</sub> 水が生成される。生成されたO<sub>3</sub> 水は温度が低いため、50から100ppmと濃度が高くなる。そのO<sub>3</sub> 水は白金パイプ21からなるオゾン水ラインを通り、オゾン水拡散器3を通して洗浄槽2に供給される。

【0034】このように第7実施例によれば、生成されたO<sub>3</sub> 水は、白金パイプ21を通過してくるため、そのパイプ表面が触媒となり、O<sub>3</sub> → O<sub>2</sub> + O\* の分解が促進され、洗浄槽内にO\* の多い状態のO<sub>3</sub> 水が供給される。このような状態の洗浄槽2にレジストのついた半導体ウエハ1を投入すると、レジストとO<sub>3</sub> 水の急激な反応が起きる。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、オゾン水ラインとして白金パイプを用いるだけなので容易に製作することができる。

【0035】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

#### 【0036】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば次のような効果を奏することができる。

(1) 請求項1記載の発明によれば、供給されたO<sub>3</sub> 水は温度が高いため、過飽和状態となっており、洗浄槽に導入された時に常圧となるので急激な分解が起こる。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、O<sub>3</sub> 水を直接昇温するため構造がシンプルである。

【0037】(2) 請求項2記載の発明によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、高温に温められたO<sub>3</sub> ガスが導入されるためにO<sub>3</sub> 水の温度が上昇する。この時、O<sub>3</sub> 水の急激な分解が起こる。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、O<sub>3</sub> ガスを導入するため、洗浄槽内のO<sub>3</sub> 濃度を高濃度に保つことが可能となる。

【0038】(3) 請求項3記載の発明によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、そのO<sub>3</sub> 水に超音波が照射されているために、O<sub>3</sub> 分子が激しく震動しO<sub>3</sub>水の急激な分解が起こる。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、超音波を用いるため、レジストの除去のみならず微粒子の除去も同時に可能となる。

【0039】(4) 請求項4記載の発明によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、そのO<sub>3</sub> 水は導入された高温のN<sub>2</sub> ガスにより温度が上昇する。O<sub>3</sub> 水の温度が上昇することによりO<sub>3</sub> 水の急激な分解が起こる。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され、現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、N<sub>2</sub> ガスが槽底部より供給されるため、バブリングの効果が得られ、レジストの剥離が促進され、なお、かつ、O<sub>3</sub> 水の攪拌効果が得られる。

【0040】(5) 請求項5記載の発明によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、それにUVランプより254nm光を照射すると、O<sub>3</sub> →O<sub>2</sub> +O<sup>\*</sup> の反応が促進される。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストと、O<sup>\*</sup> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。

【0041】(6) 請求項6又は7記載の発明によれば、洗浄槽には、低温のO<sub>3</sub> 水が入っているが、そのO<sub>3</sub> 水に酸性薬品を導入すると、酸性薬品を触媒としてO<sub>3</sub> の分解が急激に起こる。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> が急激に反応を起こす。そのため、レジストの除去時間が短縮され、現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、酸性薬品が供給されるため槽内が酸性となりその場合、半導体ウエハ上の微量金属が除去される。

【0042】また、アルカリ性薬品が供給されると、槽内がアルカリ性となり、その場合、半導体ウエハ上の微量パーティクルが除去される。

(7) 請求項8記載の発明によれば、生成されたO<sub>3</sub> 水は、白金パイプを通過してくるため、そのパイプ表面が触媒となり、O<sub>3</sub> →O<sub>2</sub> +O<sup>\*</sup> の分解が促進され、洗浄槽内にO<sup>\*</sup> の多い状態のO<sub>3</sub> 水が供給される。このような状態の洗浄槽にレジストのついた半導体ウエハを投入すると、レジストとO<sub>3</sub> 水の急激な反応が起きる。そのため、レジストの除去時間が短縮され現状の生産量と同程度にすることが可能となる。また、白金パイプを用いるだけであり、容易に製作することができる。

【0043】(8) 請求項9記載の発明によれば、冷却装置を付加することにより、一度冷却した後に昇温する

ことで、より洗浄効果を高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図2】本発明の第2実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図3】本発明の第3実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図4】本発明の第4実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図5】本発明の第5実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図6】本発明の第6実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図7】本発明の第7実施例を示すO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

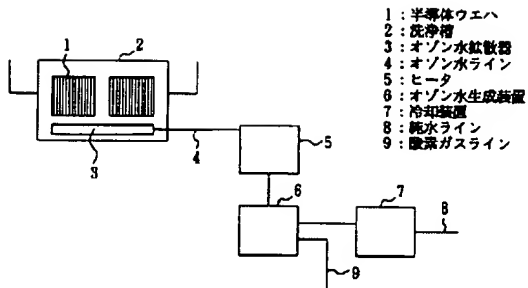
【図8】従来のO<sub>3</sub> 水洗浄システムの模式図である。

【図9】従来のO<sub>3</sub> 水によるレジスト除去評価結果を示す図である。

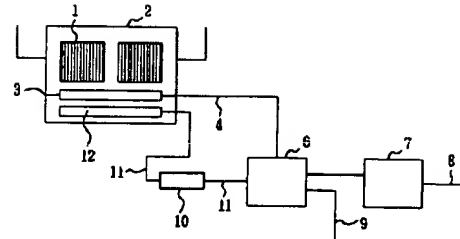
#### 【符号の説明】

- |     |                       |
|-----|-----------------------|
| 1   | 半導体ウエハ                |
| 2   | 洗浄槽                   |
| 3   | オゾン水拡散器               |
| 4   | オゾン水ライン               |
| 5   | ヒーター                  |
| 6   | O <sub>3</sub> 水生成装置  |
| 7   | 冷却装置                  |
| 8   | 純水ライン                 |
| 9   | O <sub>2</sub> ガスライン  |
| 10  | O <sub>3</sub> ガスヒーター |
| 11  | O <sub>3</sub> ガスライン  |
| 12  | オゾンガス拡散器              |
| 13  | 超音波発振装置               |
| 14  | 間接槽                   |
| 15  | N <sub>2</sub> ガスライン  |
| 17  | ガス拡散器                 |
| 18  | UVランプ                 |
| 19  | 薬品拡散器                 |
| 20  | 薬品供給ライン               |
| 20A | 酸性の薬品                 |
| 20B | アルカリ性の薬品              |
| 21  | 白金パイプ                 |

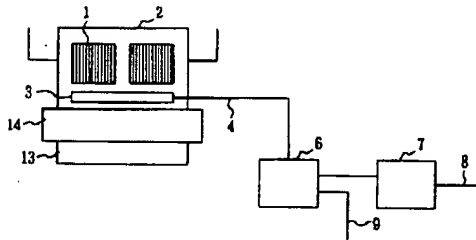
【図1】



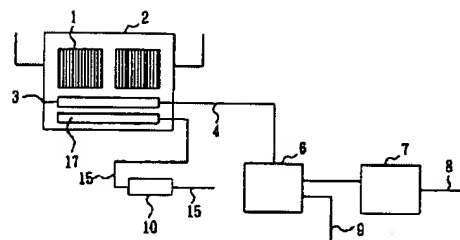
【図2】



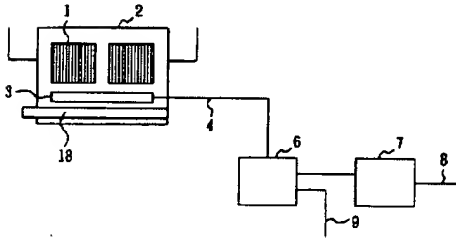
【図3】



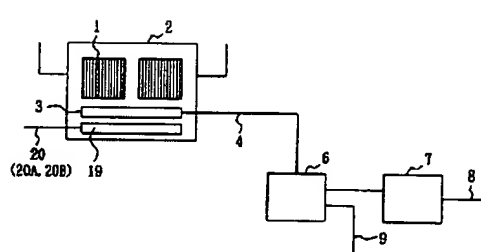
【図4】



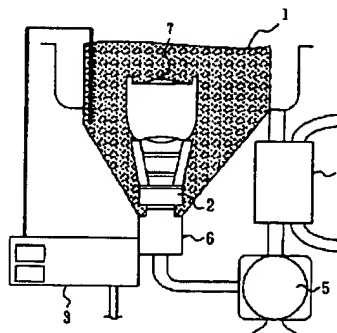
【図5】



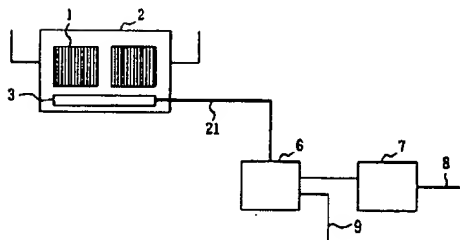
【図6】



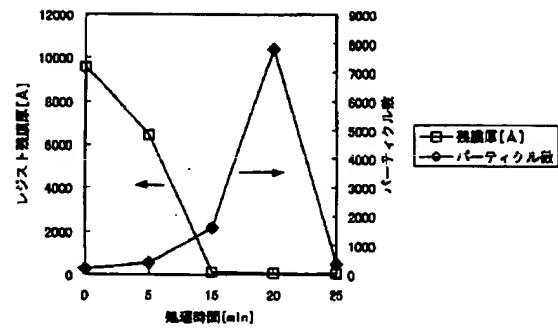
【図8】



【図7】



【図9】





Translation  
A19

Japan Patent Office  
Public Patent Disclosure Bulletin

Public Patent Disclosure Bulletin No.: 2000-58496  
Public Patent Disclosure Bulletin Date: February 25, 2000  
Request for Examination: Not yet made  
Number of Inventions: 9 OL  
Total Pages: 8  
Int. Cl.7 Identification Code  
H 01 L 21/304 648  
642  
B 08 B 3/08  
F1 Subject Code (Reference)  
H 01 L 21/304 648G 3B201  
642E  
B 08 B 3/08 Z

Patent Application No.: 10-226058  
Patent Application Date: August 10, 1998  
Inventor: Takashi Osako Oki Denki Kogyo Co., Ltd. 1-7-12 Toranomon,  
Minato-ku, Tokyo  
Applicant: Oki Denki Kogyo Co., Ltd. 000000295 1-7-12 Toranomon, Minato-  
ku, Tokyo  
Agent: Mamoru Shimizu, Patent Attorney (and 1 other)  
F Subject (Reference): 3B201 AA02 AB02 BB03 BB82 BB85  
BB88 BB93 BB96 BB98 CB12

Title of Invention:  
Ozone water washing system for semiconductor wafers

Abstract:

Purpose of Invention: To provide an ozone water washing system for semiconductor wafers which can shorten the time used to remove resist from semiconductor wafers and perform washing efficiently.  
Make-up of Invention: In an ozone water washing system for semiconductor wafers, a heater 5 for heating the ozone water is installed on the ozone water feed line 4 between the washing tank 2 and the ozone water producing device 6.

Claims:

- (1) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in an ozone water washing system for semiconductor wafers, a heater for heating the ozone water is installed on the ozone water feed line between the washing tank and the ozone water producing device.
- (2) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in an ozone water washing system for semiconductor wafers, the ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; during the ozone water production, the ozone gas which could not be contained in the ozone water is removed; a heater for heating this gas is installed; and the heated ozone gas is introduced into the washing tank.
- (3) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and an ultrasonic wave producing device is installed at the bottom of the aforementioned washing tank in order to store the ozone water produced.
- (4) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (2),

the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; a heater for heating an inert gas is installed; and this heated inert gas is introduced into the washing tank.

(5) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and a UV lamp which produces a 257 nm ultraviolet light is installed in the bottom of the aforementioned washing tank in order to store the ozone water produced.

(6) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; a chemical dispersing device is installed in the aforementioned washing tank to store the ozone water produced; and a chemical is fed in.

(7) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (6), the aforementioned chemical is an acidic or alkaline liquid.

(8) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and a platinum pipe is installed as the aforementioned ozone water feed line.

(9) An ozone water washing system for semiconductor wafers, characterized in that, in the ozone water washing system for semiconductor wafers of Claim (1) or (2), a cooling device is installed before the aforementioned ozone water producing device.

#### Detailed Explanation of Invention:

##### Industrial Field of Application

This invention concerns an ozone water washing system for semiconductor wafers which is part of a method of manufacturing semiconductor integrated circuits.

##### Prior Art

Up to now, the technology of this kind of field, as shown for example in Fig. 8, has consisted of a washing tank 1, a gas producing device with a dispersing device attached 2 in this tank, an ozone producing device 3, a cooling device 4, a circulating pump 5, and an ozone premixing chamber 6. Examples of this kind of system are found in

(1) Japan Public Patent Bulletin No. 9-501017

(2) Japan Public Patent Bulletin No. 9-503099

(3) Advanced Organic Removal Process; Green Manufacturing Conference, Legacy Systems, Inc.

To explain the operation of this apparatus, pure water is first circulated by the circulating pump 5. The circulated pure water is cooled by the cooling device 4 to 3-7°C. The ozone produced from the ozone producing device 3 is dissolved in this cooled pure water in the gas producing device with a dispersing device attached 2 and the ozone premixing chamber 6. Since a high concentration of ozone is dissolved in the cooled pure water, the ozone concentration in the pure water becomes about 10 times that dissolved at ordinary temperatures. The resist of the wafer 7 can be removed by this high-concentration ozone water.

##### Problems That the Invention Is to Solve

However, the rate of resist removal of the ozone (O<sub>3</sub>) water produced in this conventional apparatus, as shown in Fig. 9, is extremely slow, 600 Å/min. With an etching rate of 600 Å/min, about 17 minutes is required to remove 10,000 Å of resist, for example. Furthermore, in this just etching [jasuto etching],

many minute particles remain on the surface, and a 25-minute treatment, about 1.5 times as long, is needed to remove them sufficiently.

The example described above concerns the case of a wafer on which only resist coating was performed; in the case of a wafer on which the resist is patterned, about 3 times as long a treatment is required. In the current practice of resist removal, SPM (a mixed liquid of  $H_2S_4$  and  $H_2O_2$ ) is used, but 5 times or more treatment time is needed compared with this case. This invention was arrived at by considering this situation; its purpose is to provide an ozone water washing system for semiconductor wafers by which the time required to remove the resist from semiconductor wafers is shortened and efficient washing can be performed.

#### Means of Solving These Problems

In order to accomplish this purpose, this invention is characterized by the following facts:

- (1) In an ozone water washing system for semiconductor wafers, a heater for heating the ozone water is installed on the ozone water feed line between the washing tank and the ozone water producing device.
- (2) In an ozone water washing system for semiconductor wafers, the ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; during the ozone water production, the ozone gas which could not be contained in the ozone water is removed; a heater for heating this gas is installed; and the heated ozone gas is introduced into the washing tank.
- (3) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and an ultrasonic wave producing device is installed at the bottom of the aforementioned washing tank in order to store the ozone water produced.
- (4) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; a heater for heating an inert gas is installed; and this heated inert gas is introduced into the washing tank.
- (5) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and a UV lamp which produces a 257 nm ultraviolet light is installed in the bottom of the aforementioned washing tank in order to store the ozone water produced.
- (6) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line; a chemical dispersing device is installed in the aforementioned washing tank to store the ozone water produced; and a chemical is fed in.
- (7) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (6), the aforementioned chemical is an acidic or alkaline liquid.
- (8) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (2), the aforementioned ozone water producing device is connected to the washing tank through an ozone water feed line and a platinum pipe is installed as the aforementioned ozone water feed line.
- (9) In the ozone water washing system for semiconductor wafers of (1) or (2), a cooling device is installed before the aforementioned ozone water producing device.

#### Working Embodiments of the Invention

Working embodiments of this invention will be explained in more detail below. Fig. 1 is a schematic drawing of an  $O_3$  water washing system for semiconductor wafers which shows a first working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the  $O_3$  water producing device 6 through a cooling device 7, and an  $O_2$  gas line 9 for producing  $O_3$  gas is also connected to it. An ozone water line 4 is connected to this  $O_3$  water producing

device 6, and a heater 5 is also connected to the middle of the ozone water line 4. An ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4, and this ozone water dispersing device 3 is placed at the bottom of the washing tank 2.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O3 water producing device 6 and mixed with the O3 gas, producing the O3 water. Since this O3 water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O3 water passes through the heater 5 and is heated to a temperature of 20°C to 70°C. The heated O3 water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2. Due to the operation of this first working example, the O3 water supplied has a high concentration, so that it is in a supersaturated state, and since the pressure at the time it is introduced into the washing tank 2 is atmospheric, a very rapid decomposition takes place. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O3. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, this device has a simple structure, since the O3 water is directly heated.

Fig. 2 is a schematic drawing of an O3 water washing system for semiconductor wafers which shows a second working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O3 water producing device 6 through a cooling device 7, and an O2 gas line 9 for producing O3 gas is also connected to it. An ozone water line 4 is connected to this O3 water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4. This ozone water dispersing device 3 is placed in the middle of the bottom part of the washing tank 2.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O3 water producing device 6 and mixed with the O3 gas, producing the O3 water. Since this O3 water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O3 water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2.

In this example, not all of the O3 gas produced is dissolved in the pure water when the O3 gas and the pure water are mixed. The O3 gas which was not dissolved comes from the O3 water producing device 6 and passes through the O3 gas line 11. The O3 gas produced is heated to a temperature of about 20°C to 80°C by the O3 gas heater 10. The heated O3 gas passes through the ozone gas dispersing device 12 and is fed to the washing tank 2.

Due to the operation of this second working example, low-temperature O3 water enters the washing tank 2, but since O3 gas which has been heated to a high temperature is introduced there, the temperature of the O3 water is raised. At this time, a very rapid decomposition of the O3 water takes place. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O3. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible.

Furthermore, since the O3 gas is introduced, the O3 concentration in the washing tank can be kept at a high concentration.

Fig. 3 is a schematic drawing of an O3 water washing system for semiconductor wafers which shows a third working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O3 water producing device 6 through a cooling device 7, and an O2 gas line 9 for producing O3 gas is also connected to it. An ozone water line 4 is connected to this O3 water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4. This ozone water dispersing device 3 is placed in the

middle of the bottom part of the washing tank 2. An ultrasonic wave producing device 13, which generates ultrasound waves passing through the intermediate tank 14 in which propagation water is stored, is installed at the bottom of the aforementioned washing tank 2.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O3 water producing device 6 and mixed with the O3 gas, producing the O3 water. Since this O3 water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O3 water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2. At this time, ultrasound waves are generated from the ultrasonic wave producing device 13 below the washing tank 2 and these ultrasound waves are directed into the O3 water in the washing tank 2.

Due to the operation of this third working example, low-temperature O3 water enters the washing tank 2, but since the ultrasound waves are directed into the O3 water, the O3 molecules are violently agitated and a very rapid decomposition of the O3 water takes place. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O3. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the ultrasound waves are used, minute particles can be removed at the same time the resist is being removed.

Fig. 4 is a schematic drawing of an O3 water washing system for semiconductor wafers which shows a fourth working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O3 water producing device 6 through a cooling device 7, and an O2 gas line 9 for producing O3 gas is also connected to it. An ozone water line 4 is connected to this O3 water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4. This ozone water dispersing device 3 is placed in the middle of the bottom part of the washing tank 2. A gas dispersing device 17 is also placed in the bottom part the washing tank 2 and an H2 gas line 15 is connected to the gas dispersing device 17 through a gas heater 10.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O3 water producing device 6 and mixed with the O3 gas, producing the O3 water. Since this O3 water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O3 water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2. At this time, N2 gas heated to a temperature of 30°C to 90°C is introduced from the gas dispersing device 17 in the bottom of the washing tank 2.

Due to the operation of this fourth working example, low-temperature O3 water enters the washing tank 2, but the temperature of this O3 water is raised by high-temperature N2 gas introduced from the gas dispersing device 17. At this time, a very rapid decomposition of the O3 water takes place due to the rise in the temperature of the O3 water. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O3. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the N2 gas is fed from the bottom part of the washing tank 2, a bubbling effect is obtained and the stripping of the resist is promoted. Furthermore, an effect of stirring the O3 water is obtained.

Fig. 5 is a schematic drawing of an O3 water washing system for semiconductor wafers which shows a fifth working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O3 water producing device 6 through a cooling device 7, and an O2 gas line 9 for producing O3 gas is also

connected to it. An ozone water line 4 is connected to this O<sub>3</sub> water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4. This ozone water dispersing device 3 is placed in the middle of the bottom part of the washing tank 2. A UV lamp 18 is also placed in the bottom part of the washing tank 2, and a low-pressure mercury vapor lamp which can produce 254 nm light is used in the UV lamp 18.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O<sub>3</sub> water producing device 6 and mixed with the O<sub>3</sub> gas, producing the O<sub>3</sub> water. Since this O<sub>3</sub> water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O<sub>3</sub> water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2. At this time, 254 nm light is produced by the UV lamp 18 in the bottom part of the washing tank. Due to the operation of this fifth working example, low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank 2, but when it is irradiated with 254 nm light by the UV lamp 18, the reaction  $O_3 \rightarrow O_2 + O$  is promoted. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible.

Fig. 6 is a schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system for semiconductor wafers which shows a sixth working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O<sub>3</sub> water producing device 6 through a cooling device 7, and an O<sub>2</sub> gas line 9 for producing O<sub>3</sub> gas is also connected to it. An ozone water line 4 is connected to this O<sub>3</sub> water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of the ozone water line 4. This ozone water dispersing device 3 is placed in the middle of the bottom part of the washing tank 2. A chemical dispersing device 19 is also placed in the bottom part of the washing tank 2, and a chemical feed line 20 is connected to this chemical dispersing device 19.

Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O<sub>3</sub> water producing device 6 and mixed with the O<sub>3</sub> gas, producing the O<sub>3</sub> water. Since this O<sub>3</sub> water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O<sub>3</sub> water passes through the ozone water dispersing device 3 and is fed to the washing tank 2. At this time, an acidic chemical 20A, e.g., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl, is introduced from the chemical dispersing device 19 in the bottom part of the washing tank 2.

Due to the operation of this sixth working example, low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank 2, but when the acidic chemical 20A is introduced into this O<sub>3</sub> water, a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> occurs, with the acidic chemical 20A acting as a catalyst. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the acidic chemical 20A is fed, the environment in the tank becomes acidic, and in this case minute quantities of metals on the semiconductor wafer 1 are removed.

Moreover, in this working example, one may also introduce an alkaline chemical 20B, e.g., NH<sub>4</sub>OH, in place of the acidic chemical 20A. Furthermore, low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank 2, but when the alkaline chemical 20B is introduced into this O<sub>3</sub> water, a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> occurs, with the alkaline chemical 20B acting as a catalyst. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible.

Furthermore, since the alkaline chemical 20B is fed, the environment in the tank becomes alkaline, and in this case minute quantities of particles on the semiconductor wafer 1 are removed.

Fig. 7 is a schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system for semiconductor wafers which shows a seventh working example of this invention. According to this drawing, a pure water line 8 is connected to the O<sub>3</sub> water producing device 6 through a cooling device 7, and an O<sub>2</sub> gas line 9 for producing O<sub>3</sub> gas is also connected to it. A platinum pipe 21, as the ozone water line, is connected to this O<sub>3</sub> water producing device 6, and an ozone water dispersing device 3 is installed at the outlet of this platinum pipe 21. This ozone water dispersing device 3 is placed in the middle of the bottom part of the washing tank 2. Thus, pure water introduced from the pure water line 8 is first cooled to a temperature of 3°C to 7°C by the cooling device 7. The cooled pure water is introduced into the O<sub>3</sub> water producing device 6 and mixed with the O<sub>3</sub> gas, producing the O<sub>3</sub> water. Since this O<sub>3</sub> water has a low temperature, its concentration is high, 50-100 ppm. This O<sub>3</sub> water passes through the ozone water line which is made of a platinum pipe 21 and the ozone water dispersing device 3, and is fed to the washing tank 2.

Due to the operation of this seventh working example, the O<sub>3</sub> water produced passes through the platinum pipe 21, so that the surface of this pipe acts as a catalyst which promotes the reaction  $O_3 \rightarrow O_2 + O$ , and O<sub>3</sub> water with a large amount of O. is fed into the washing tank. When a semiconductor wafer 1 with resist adhering to it is placed in the washing tank 2 which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since only a platinum pipe is used as the ozone water line, it can be easily fabricated.

Moreover, this invention is not limited to the working examples mentioned above; various modifications can be made in it, based on the gist of the invention, and these modifications are not excluded from the scope of this invention.

#### Effects of Invention

As explained in detail above, the following effects can be achieved by means of this invention.

(1) By means of the invention of Claim (1), since the O<sub>3</sub> water fed has a high temperature, it is in a supersaturated state, and since the pressure at the time it is introduced into the washing tank is atmospheric, a very rapid decomposition takes place. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed into the washing tank which is in this condition, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, this device has a simple structure, since the O<sub>3</sub> water is directly heated.

(2) By means of the invention of Claim (2), low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank, but since O<sub>3</sub> gas which has been heated to a high temperature is introduced there, the temperature of the O<sub>3</sub> water is raised. At this time, a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> water takes place. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the O<sub>3</sub> gas is introduced, the O<sub>3</sub> concentration in the washing tank can be kept at a high concentration.

(3) By means of the invention of Claim (3), low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank, but since the ultrasound waves are directed into the O<sub>3</sub> water, the O<sub>3</sub> molecules are violently agitated and a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> water takes place. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is

placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the ultrasound waves are used, minute particles can be removed at the same time the resist is being removed.

(4) By means of the invention of Claim (4), low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank, but the temperature of this O<sub>3</sub> water is raised by high-temperature N<sub>2</sub> gas introduced from the gas dispersing device. At this time, a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> water takes place due to the rise in the temperature of the O<sub>3</sub> water. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the N<sub>2</sub> gas is fed from the bottom part of the washing tank, a bubbling effect is obtained and the stripping of the resist is promoted. Furthermore, an effect of stirring the O<sub>3</sub> water is obtained.

(5) By means of the invention of Claim (5), low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank, but when it is irradiated with 254 nm light by the UV lamp, the reaction  $O_3 \rightarrow O_2 + O$  is promoted. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible.

(6) By means of the invention of Claim (6) or (7), low-temperature O<sub>3</sub> water enters the washing tank, but when an acidic chemical is introduced into this O<sub>3</sub> water, a very rapid decomposition of the O<sub>3</sub> occurs, with the acidic chemical acting as a catalyst. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since the acidic chemical is fed, the environment in the tank becomes acidic, and in this case minute quantities of metals on the semiconductor wafer are removed.

Moreover, if an alkaline chemical is fed, the environment in the tank becomes alkaline, and in this case minute quantities of particles on the semiconductor wafer are removed.

(7) By means of the invention of Claim (8), the O<sub>3</sub> water produced passes through the platinum pipe, so that the surface of this pipe acts as a catalyst which promotes the reaction  $O_3 \rightarrow O_2 + O$ , and O<sub>3</sub> water with a large amount of O is fed into the washing tank. When a semiconductor wafer with resist adhering to it is placed in the washing tank which is in this state, a very rapid reaction occurs between the resist and the O<sub>3</sub>. Therefore, the removal time of the resist is shortened and a productivity about equal to that of the present amount is made possible. Furthermore, since only a platinum pipe is used as the ozone water line, it can be easily fabricated.

(8) By means of the invention of Claim (9), in which a cooling device is added, the washing effect can be further increased by raising the temperature after a cooling has been performed.

#### Brief Explanation of Drawings

Fig. 1: Schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system which shows a first working example of this invention.

Fig. 2: Schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system which shows a second working example of this invention.

Fig. 3: Schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system which shows a third working example of this invention.

Fig. 4: Schematic drawing of an O<sub>3</sub> water washing system which shows a fourth working example of this invention.



Fig. 5: Schematic drawing of an O3 water washing system which shows a fifth working example of this invention.  
 Fig. 6: Schematic drawing of an O3 water washing system which shows a sixth working example of this invention.  
 Fig. 7: Schematic drawing of an O3 water washing system which shows a seventh working example of this invention.  
 Fig. 8: Schematic drawing of a conventional O3 water washing system.  
 Fig. 9: Drawing showing the results of evaluating resist removal by conventional O3.

Explanation of Symbols:

- 1 Semiconductor wafer
- 2 Washing tank
- 3 Ozone dispersing device
- 4 Ozone water line
- 5 Heater
- 6 O3 water producing device
- 7 Cooling device
- 8 Pure water line
- 9 O2 gas line
- 10 O3 gas heater
- 11 O3 gas line
- 12 Ozone gas dispersing device
- 13 Ultrasound wave producing device
- 14 Intermediate tank
- 15 N2 gas line
- 17 Gas dispersing device
- 18 UV lamp
- 19 Chemical dispersing device
- 20 Chemical feed line
- 20A Acidic chemical
- 20B Alkaline chemical
- 21 Platinum pipe

Fig. 1

- 1: Semiconductor wafer
- 2: Washing tank
- 3: Ozone dispersing device
- 4: Ozone water line
- 5: Heater
- 6: Ozone water producing device
- 7: Cooling device
- 8: Pure water line
- 9: Oxygen gas line

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

a.	Resist residue thickness ( $\text{\AA}$ )	c.	Treatment time (min)
b.	Number of particles	d.	Residue thickness ( $\text{\AA}$ )